

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 12 日 (12.07.2001)

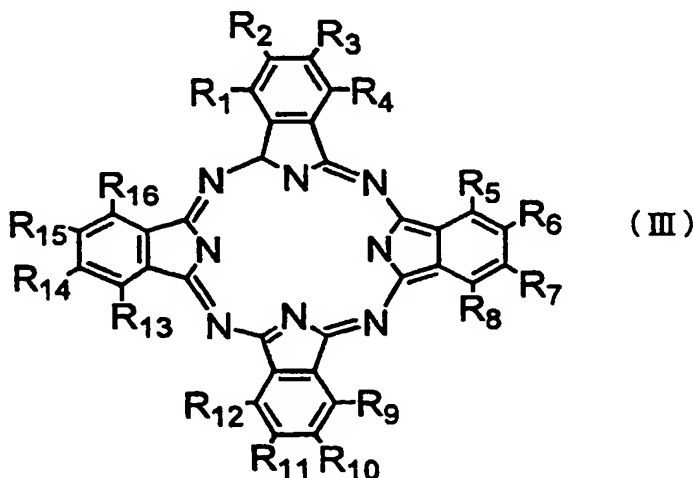
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/50199 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03G 5/06 (74) 代理人: 佐野惣一郎(SANO, Souichirou); 〒153-0043
東京都目黒区東山1-16-15 イーストヒル4階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09208 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 25 日 (25.12.2000) (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/377403 1999 年 12 月 31 日 (31.12.1999) JP
特願平 2000-43482 2000 年 1 月 16 日 (16.01.2000) JP
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 田村信一 (TAMURA, Shinichi) [JP/JP]; 〒174-
0056 東京都板橋区志村2-14-18-302 Tokyo (JP).

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTORS

(54) 発明の名称: 電子写真感光体



(57) Abstract: Electrophotographic photoreceptors containing a charge generator composition comprising both a sandwich-type metal bisphthalocyanine compound of the general formula (I) $Pc=M1=Pc$; having a primary particle diameter of 1μ or below and a phthalocyanine charge generator of the general formula (II): $M2=Pc$; wherein Pc is a phthalocyanine residue of the general formula (III); R_1 to R_{16} are each hydrogen, halogeno, nitro, alkyl, or alkoxy; and M1 and M2 each represent a hydrogen or metal atom bonded to the center of a phthalocyanine residue, M1 being an atom selected from among Ti, Zr, Sn, Ge, and lanthanides, and M2 being hydrogen (H₂), Cu, or Al, or alternatively a Ti, V, Zr, Ge, Ga or In atom to which oxygen, halogen, hydroxyl, or the like is bonded.

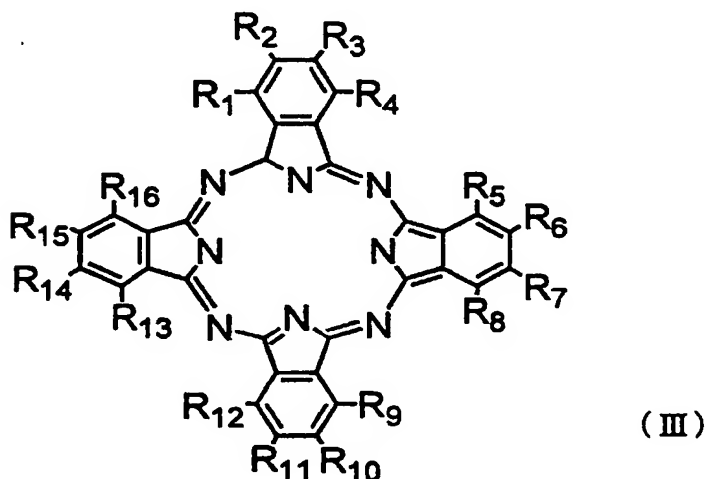
[続葉有]

WO 01/50199 A1



(57) 要約:

本発明による電子写真感光体は、一次粒径が1ミクロン以下の下記一般式(I)で表されるサンドイッチタイプの金属ビスフタロシアニン化合物と下記一般式(II)で表されるフタロシアニン系電荷発生材からなる電荷発生材組成物を含有する電子写真感光体である。



(式中、Pcは一般式(III)で表されるフタロシアニン残基を表し、R1～R16は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基を表し、M1、M2はフタロシアニン残基の中心に結合する水素原子、金属原子を表し、それぞれ、M1はTi, Zr, Sn, Ge、およびランタニド原子から選ばれる原子を表し、M2は水素原子(H2)、Cu、Al、および酸素、ハロゲン原子、水酸基等が結合したTi, V, Zr, Ge, Ga, In原子を表す。)

明 細 書

電子写真感光体

技術分野

本発明は、複写機、プリンタ等に用いられている電子写真感光体に関する。

背景技術

10 カールソンが米国特許第 2 2 9 7 6 9 1 号に明らかにした電子写真法は複写機やプリンタ等に広く応用され、特に、情報処理の高度化、高速化にともない、デジタル処理に適した半導体レーザーや L E D を光源とした電子写真法による光プリンタやデジタル複写機が広く普及しつつあり、半導体レーザーに高感度で信頼性の高い電子写真用感光体が強く求められている。

15 従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電物質を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきたが、このような無機感光体は光感度、耐久性や安全性等に満足できる特性を有していないことから、近年では、有機の光導電性物質を電子写真感光層に使用することが試みられ、活発に研究開発が行われている。

20 このような有機光導電性物質の中で、半導体レーザー光に感度を有する物質としてはポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、アズレニウム塩系色素、ピリリウム塩系色素やナフトキノン系色素等が知られている。

しかし、ナフトキノン系色素は感度的に難点がある事。ポリアゾ系色素は安定した合成法が難しい事。アズレニウム塩系色素やピリリウム塩

系色素に於いては湿度に対して光電気的特性が変化しやすい等の欠点の他に、これらの色素はレーザー光のような強い光に対して化学構造的に安定でないという欠点を有する。

一方、フタロシアニン化合物はインキや塗料などの青色用顔料として
5 広く用いられているように化学的及び物理的にも安定な色素であることから、電子写真感光体の電荷発生材料としても広範に検討がなされている。一般に、フタロシアニン類は、フタロシアニン骨格の中心原子の種類によって吸収スペクトルや電気特性が異なるが、同一の中心原子をもつ化学構造的に同一のフタロシアニン化合物であっても結晶型や結晶の晶癖
10 や粒子の大きさによって、吸収スペクトルや電気特性が異なり、電子写真用の電荷発生材の特性も異なってくる。

これまでの多くのフタロシアニン化合物において、多くのフタロシアニン系電荷発生材が提案されており、例えば、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロゲルマニウムフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、ヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等がある。これらの各フタロシアニン化合物において、結晶型の違いによるフタロシアニン系電荷発生材として、銅フ
15 タロシアニンでは ϵ 型銅フタロシアニン、無金属フタロシアニンでは、米国特許 3, 357, 989 号明細書に開示された X 型無金属フタロシアニン、特開昭 58-182639 号公報に記載されている τ 型無金属フタロシアニン、特開昭 60-87332 号公報に記載されている τ' 型無金属フタロシアニン、特開昭 60-243089 号公報に記載され
20 ている晶癖が異なる高純度 X 型無金属フタロシアニン、特開昭 62-47054 号公報に記載されている無金属フタロシアニン、特開平 2-2

3 3 7 6 9 号公報に記載されている無金属フタロシアニン等がある。チ
タニルフタロシアニンとしては、特開昭 6 1 - 2 3 9 2 4 8 号公報には
 α 型、特開平 1 - 1 7 0 6 6 号公報には Y 型、特開昭 6 1 - 1 0 9 0 5
6 号公報には I 型、特開昭 6 2 - 6 7 0 9 4 号公報には A 型、特開昭 6
5 3 - 3 6 4 号公報、特開昭 6 3 - 3 6 6 号公報では C 型結晶が記載され
ている。特開昭 6 1 - 2 3 9 2 4 8 号公報には B 型、特開昭 6 3 - 1 9
8 0 6 7 号公報には m 型、特開平 1 - 1 2 3 8 6 8 号公報には準非晶質
型等が電子写真用電荷発生材として提案されている。

更に、2 種類以上のフタロシアニンからなる電荷発生材では、特開昭
10 6 2 - 1 9 4 2 5 7 号公報には、チタニルフタロシアニンと無金属フタ
ロシアニンの混合物を電荷発生材料として用いることが示されている。
特開平 2 - 2 7 0 2 0 6 7 号公報ではチタニルオキシフタロシアニンと
無金属フタロシアニンからなる X 型無金属フタロシアニン系組成物結晶、
特開平 5 - 2 2 7 8 では、チタニルフタロシアニンとバナジルフタロシ
15 アニンの組成物結晶、特開平 6 - 2 3 4 9 3 7 号公報ではハロゲン化ガ
リウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンからなる混合結晶、特開
平 8 - 1 7 6 4 5 5 では、チタニルフタロシアニン及び中心金属が、3
価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン組成物等が提
案されている。

20 これらのフタロシアニン系電荷発生材が製造された時点では、一次粒
子が凝集した数十ミクロン以上の粗大凝集結晶であることから、これら
の電荷発生材は溶剤で微粒子化のために分散処理をした後、この分散液
を感光体基板上に塗布して皮膜化して用いられる。この時、分散液中の
電荷発生材が結晶転位や結晶成長、凝集を起こし粗大粒子化すると、電
25 子写真特性の低下や皮膜中の局所的な電気特性の不均一を生じ、画像上
では黒点やカブリなどの画像欠陥や解像度低下を生じる原因となること

から、分散液中の電荷発生材は結晶転移や結晶成長、凝集に対して安定化していることが求められる。

- しかし、これまでに知られたフタロシアニン系電荷発生材において、これらの問題を満足しているものがないのが実状であり、特に、チタニ
- 5 ルフタロシアニンにおいてX線回折のブラッグ角においてY型に代表されるX線回折で $2\theta = 27.3^\circ$ に強い回折ピークを有する結晶型は比較的優れた感度を有することから、晶癖の異なる結晶形が多く提案されているものの、この結晶形は特開昭62-67094号の明細書中で耐溶剤性で好ましくないと記載されているII型と同じ結晶型に属し、本質
- 10 的な特性は比較的高感度であるにも係わらず非常に溶剤に対して不安定なものである。したがって、フタロシアニン系電荷発生材分散液の経時変化のために、感光体の特性や品質の安定化や信頼性に問題を生じている。さらに、貯蔵安定性が悪いことから、製造コスト的にも問題を起こしている。
- 15 色材分野でのインキや塗料などでは、フタロシアニン顔料の結晶転位や結晶成長、凝集の抑制はフタロシアニン誘導体などの抑制剤を用いることが古くからよく知られており、また、使われている。このようなフタロシアニン誘導体として、特公昭39-16787号公報、特開昭47-10831号公報、特開昭50-21027号公報に記載されてい
- 20 るアミノメチル基を有する銅フタロシアニン、米国特許第2,799,595号に記載されているスルホン化銅フタロシアニン、米国特許第2,861,005号に記載されているスルホンアミド基を有する銅フタロシアニン等が知られているが、このようなフタロシアニン誘導体を電荷発生材分散液に加えた場合、感度の低下や電位保持性の低下等の基本的
- 25 電気特性を著しく低下させるために用いることが出来ないのが実状である。

従って、従来提案されているフタロシアニン系電荷発生材は塗液の作成直後は優れた感度を有しても、塗液での経時の特性への変化が大きいことから、安定性の点で未だ十分なものではなく、品質の安定化、製造性、コストに対して多くの課題を残しており、電子写真特性を低下させずに、分散液中で結晶変化に対する抑制剤や凝集を防止する分散安定剤、あるいは、結晶化や凝集に対して安定性のある高感度の電荷発生材が強く求められてきた。

本発明は、従来の技術における上記のような実状に鑑みてなされたものであり、即ち、本発明の目的は、高い光感度を有するフタロシアニン類を分散液中で安定化する抑制剤、および、高い高感度を有しながらも結晶化や凝集を起こさない分散性に優れた電荷発生材を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、感度特性、電位保持性および画質特性が優れた電子写真感光体を提供することにある。

15

発明の開示

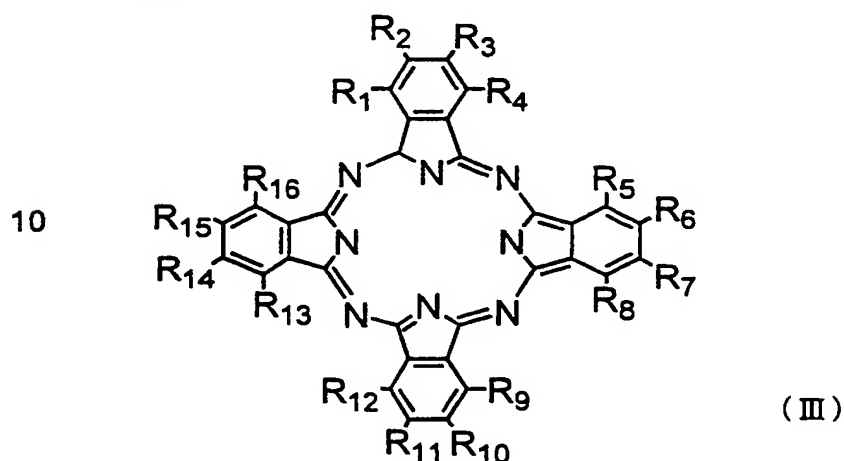
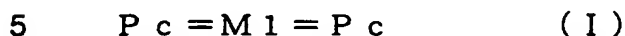
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、フタロシアニン系電荷発生材分散液においてフタロシアニン系電荷発生材の結晶転位や結晶成長、凝集に対してサンドイッチタイプの金属ビスフタロシアニン化合物が感度などの電子写真特性の低下をもたらずに、優れた抑制作用を有することを見出した。更に、金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物との組成物結晶が分散塗液中で凝集、沈殿、結晶成長、晶癖変化や結晶転位等の結晶変化に対して極めて安定なものと高い感度等の優れた電気特性を有することを見出し、更に、この組成物結晶を電荷発生材として用いた電子写真感光体が高い感度とノイズのない高品質な画像を与えることを見出し本発明の完成に至ったも

20

25

のである。

すなわち、第1の本発明に関するサンドイッチタイプの金属ビスフタロシアニン化合物は配位している4価の金属が二つのフタロシアニン骨格に挟まれた構造をしており、下記一般式(I)で表され、



- 15 (式中、Pcは一般式(III)で表されるフタロシアニン残基を表し、R1～R16は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基を表し、M1、M2はフタロシアニン残基の中心に結合する水素原子、金属原子を表し、それぞれ、M1はTi, Zr, Sn, Ge、およびランタニド原子から選ばれる原子を表し、M2は水素原子(H2)、
- 20 Cu、Al、および酸素、ハロゲン原子、水酸基等が結合したTi, V, Zr、Ge, Ga, In原子を表す。)

金属としては、今までに、周期律表におけるIV族の金属、および、ランタニド元素が知られているが、これらの金属のうち、どの金属であっても差し支えないが、好ましい金属としてはチタンやジルコニウムが安定性やコストの点から好ましい。また、単一種の金属に限定されるもの

25 ではなく、複数種混合されたものであっても差し支えない。

本発明において、金属ビスフタロシアニン化合物を電子写真感光体に用いるときは、電子写真感光体の総膜厚は電位の保持性から5ミクロン以上は必要とされている。また、後述する電荷発生層のように通常では1ミクロン以下の厚さの薄膜である。従って、感光体に用いられる素材の大きさは用いられる膜厚を越えることは不適當である。また、感光層の均一性も要求されることから、感光層中の粒子の大きさは更に小さいことが求められ、実用上では、使われる膜厚の1/10以下の粒径が用いられることから、本発明における金属ビスフタロシアニンを電子写真感光体に用いる場合においても、その粒径は用いられる膜の厚さより小さくする必要があり、好ましくは、一次粒子径が1ミクロン以下であり、更に好ましくは0.1ミクロン以下が好ましい。

しかし、合成された段階での金属ビスフタロシアニン化合物の粒子の大きさは不揃いであるのと同時に数十ミクロン以上の粒子も多く存在することから、そのまま用いることは出来ず、摩砕や粉碎装置などで粒子を均一な微細粒子に加工する必要があり、求められる粒子径は1ミクロン以下、好ましくは0.1ミクロン以下の粒子径とする必要がある。

また、金属ビスフタロシアニン化合物が有効にフタロシアニン系電荷発生材に作用するためには、これらが均一に混合されている必要があり、感光層に用いられる前の段階で均一な電荷発生材としての組成物とされている必要があるが、フタロシアニン系電荷発生材を分散する際に、後から、添加剤として加えることによって、均一な組成物とすることも可能である。

第1の本発明の組成物中の金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン系電荷発生材の組成割合は、フタロシアニン系電荷発生材100重量部に対して、100重量部を超えない範囲でもちいられるが、好ましくは0.01から50重量部が選ばれる。更に好ましくは0.01

から 20 重量部が好ましい。

上記組成物において組み合わされるフタロシアニン系電荷発生材は先に記述した公知のフタロシアニン系電荷発生材のいずれも適用可能であるが、好ましくは、無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニン

5 を主成分とした電荷発生材が好ましい。

また、第 1 の本発明での電荷発生材として、上記のような混合された組成物の他に、金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物からなる組成物結晶を提案しているが、ここでいう組成物結晶とは結晶の一次粒子中に 2 種類以上の化合物が分子レベルで組み込まれているお

10 り、単純な単一化合物からなる結晶の単なる混合物でないものを意味し、混合物であるか組成物結晶であるかどうかは、物性の違いに基づく種々の分析で容易に識別する事が出来る。

例えば、X 線回折図や赤外吸収スペクトル、可視吸収スペクトルにおいて、元となる化合物にはない新しい回折角や新しい吸収ピーク等による識別法の他に、同一の回折角や同じ位置の吸収ピークを有するものにお

15 いても、組成物結晶を作るのと同じ方法で元となる化合物を処理した後、組成物結晶と同一の組成に混合した結晶では晶癖や結晶面の成長度が異なってくることから、全体の回折強度や吸収強度の違いや、それぞれの強度比が異なってくること等からも容易に識別できる。

第 1 の本発明における金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物との組成物結晶の製造方法は、まず、金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物を分子レベルで混合される必要があり、この方法としては、金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物を硫酸等の強酸に分子レベルで溶解した後、その溶液を水やアルコールなどの貧溶媒に注ぎ込んで共析出させるアシッドペースティング法・

20 アシッドスラリー法などの化学的方法と摩砕・粉碎装置などによって金

25

属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物の結晶を摩砕・粉碎をしながら、物理的に相互の分子を同一の結晶に組み入れる方法がある。このような機械的方法においては、それぞれの結晶が分子がバラバラの無定型になるまで機械的に摩砕・粉碎し、混合することが確実な方法である。

このようにして得られた、分子レベルで均一に混合された組成物結晶をこのまま電荷発生材として用いても差し支えないが、特定の結晶型にするには、このようにして得られた組成物を目的とする結晶型を得るに必要な公知の方法で後処理することにより、目的の結晶型の特徴を有した本発明の組成物結晶を得ることが出来る。この場合、金属ビスフタロシアニンが存在しない結晶変換処理の条件に比して10℃以上高い温度で処理することや、結晶変換の誘導材として目的とする結晶型の種を加えたりするなどにより、変換処理効率を上げることが出来る。

本組成物結晶における金属ビスフタロシアニン化合物とフタロシアニン化合物との好ましい組成割合は、フタロシアニン化合物100重量部に対して、金属ビスフタロシアニン化合物が100重量部を超えない範囲でもちいられるが、好ましくは、0.01から50重量部が選ばれる。更に好ましくは0.01から20重量部が選ばれる。

また、組成物結晶化や結晶型変換における後処理で用いられる摩砕・粉碎装置としては、アトライター、ボールミル、サンドミル、ハイスピードミキサー、バンバリーミキサー、スペックミキサー、ロールミル、3本ロール、ナノマイザー、スタンプミル、遊星ミル、振動ミル、ニーダー等の等が挙げられる。また、必要とあれば、分散メディアとして、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、フリント石等を用いても良い。また、摩砕時において、必要に応じて摩砕助剤を用いてもよい。このような摩砕助剤として

は食塩、亡硝、炭酸ソーダ等が挙げられる。

第1の本発明で用いられる金属ビスフタロシアニン化合物の代表的な合成法の例としては、①無金属フタロシアニンと4価のハロゲン化金属塩を溶剤中でアルカリ金属塩の存在下で加熱する方法 (L. G. Tomilova and K.M.Dyumaev, Mendeleev Commun. (1995), [3], 109-110)、②ジアルカリ金属フタロシアニンとジハロゲン化金属フタロシアニンを溶剤中で加熱する方法 (W. J. Kroenke and M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1964, 3 (2), 251) ③窒素気流下でジアミノイソインドリンと4価のハロゲン化金属塩を溶剤中で加熱する方法 (J. Silver, P. J. Lukes, P. K. Hey and J. M. OConnor, Polyhedron, 1989, Vol 8, 1631-1635) 等が用いられるが、他に適切な合成法があるならば、上記の合成法に限定されるものではなく、例えば、無金属フタロシアニンの存在下でチタニルフタロシアニンを合成する場合、適当な脱塩素化剤が存在すれば、チタニウムビスフタロシアニンも生成され場合も含むものである。

第1の本発明で用いられるフタロシアニン化合物の製造方法としては、F. H. Moser、A. L. Thomas 著「Phthalocyanine Compounds」(1963年)に製造方法が記載されており、この方法に従えばフタロシアニン化合物は容易に得られる。チタニルオキシフタロシアニンを例にとれば、フタロジニトリルと四塩化チタンとの縮合反応による製造方法、または1, 3-ジイミノイソインドリンとテトラアルコキシチタンとの反応により製造する方法等が挙げられる。

また、上術の金属ビスフタロシアニン化合物やフタロシアニン化合物

の反応に用いる有機溶媒としては、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナフタレン、エチレングリコールジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

上述の方法によって得た金属ビスフタロシアニンやフタロシアニン化合物を、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 α -クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、あるいは水等により精製して電子写真用途に用い得る高純度のフタロシアニン化合物が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、及び熱懸濁法、昇華法等がある。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く作業であれば何れでもよい。

この新規な組成物結晶において、使用されるフタロシアニン化合物としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体の何れでも使用できるが、特にその中でも無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン等からの1種、あるいは複数種が好ましい。

第1の本発明にける感光体の構成は、導電性基体上に電荷発生と電荷輸送を効率よく行うために電荷発生層と電荷輸送層を積層した積層型感

光体や電荷発生輸送層として電荷発生と電荷輸送を同一の層で行われるように工夫された電荷発生輸送層を用いた単層型感光体が挙げられる。積層型感光体では、本発明の電荷発生組成物や組成物結晶は電荷発生層に用いられるが、これらの電荷発生組成物や組成物結晶は単独では被膜形成能を有しないことから、それぞれは適切な樹脂と溶剤と共に分散装置で分散し、この分散塗料液を導電性基体上に塗工後、乾燥することによって電荷発生層が形成される。

電荷発生層中の電荷発生材の含有量は、10～80重量%以下、好ましくは30～70重量%が適している。電荷発生層の厚さは、0.001～10 μ mとすることが好ましく、0.05～2 μ mとすることがより好ましい。この電荷発生層の厚さが、0.001 μ m未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難となる傾向があり、10 μ mを超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。

電荷発生層の上には、電荷輸送材から形成される電荷輸送層が設けられる。電荷輸送材がそれ自体で被膜形成能を有する場合には、それ自身で用いても良いが、低分子でそれ自体被膜形成能を有しない場合には成膜性のある樹脂に溶解させた液を電荷発生材の上に塗工後乾燥することによって、電荷輸送層が形成される。その膜厚は用途によって適宜選ばれるが、5～50 μ の膜厚が好ましい。

電荷輸送材には正孔を輸送する正孔輸送材と電子を輸送する電子輸送材があり、積層型感光体を負帯電で用いる場合は電荷輸送材として正孔輸送材、また正帯電で用いる場合は電子輸送材が主要成分として用いられるが、正負の両極性の特性が要求される場合には、正孔輸送材と電子輸送材の混合物も用いられる。

単層型感光体における電荷発生輸送層の場合は、電荷発生材である本発明の組成物や組成物結晶の電荷輸送材および樹脂を溶剤で分散塗料化

された後に、導電性基体上に塗工後、乾燥されて電荷発生輸送層が形成される。

ここで、フタロシアニン自体が光導電性物質であり、電荷輸送の機能も有することから、電荷輸送材を用いない事も可能であり、この場合の

5 電荷発生輸送層中の本発明による組成物や組成物結晶の含有率は3～40重量%が好ましい。しかし、更に皮膜の可撓性と電荷輸送効率を高めるためには、電荷輸送は公知の電荷輸送材が利用される。電荷輸送材を用いる電荷発生輸送層における本発明の組成物や組成物結晶の含有率は0.1～から20重量%、更に好ましくは0.2～5重量%が適当であり、樹脂の含有率は20～70重量%が好ましい。この電荷発生輸送層

10 に用いられる電荷輸送材としては正孔輸送材、あるいは、正孔輸送材と電子輸送材との組成物、電子輸送材の3通りの組合せから選ばれるが、電荷発生輸送層中では正孔と電子の両方の電荷輸送が行われることから、正孔輸送材と電子輸送材が含まれることが好ましい。正孔輸送材と電子

15 輸送材の割合は帯電の電荷の極性や移動度の特性により適宜選ばれる。電荷発生輸送層の膜厚は5～50 μ が好ましい。

上述の電荷発生層や電荷発生輸送層には、本発明の電荷発生組成物や組成物結晶の他に、他の公知の電荷発生物質や分光感度の調整のための

20 染料を併用してもよい。併用できるこれらの物質としてはビスアゾ系化合物、トリアゾ系化合物、アントラキノン系化合物、ペリレン系化合物、ペリノン系化合物、アズレニウム塩系化合物、スクアリウム塩系化合物、ピロロピロール系化合物やナフタロシアニン類などのフタロシアニン同構体等を挙げる事が出来る。

第1の本発明に用いられる電荷輸送物質における正孔輸送性物質と

25 しては種々の物質を用いることが可能である。例えば、正孔輸送能を有する物質としてはオキサジアゾール系化合物、スチリル化合物、アリールア

ミン化合物、オキサゾール系化合物、ピラゾリン、ピラズロン系化合物、スチルベン化合物、ポリアリールアルカン系化合物、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、N-アクリルアミドメチルカルバゾールの重合体、キノキサリンポリマー、ビニル重合体、トリフェニルメタンポリマー、スチレン共重合体、ポリアセナフテン、ポリインデン、アセナフチレンとスチレンの共重合体、ホルムアルデヒド系縮合樹脂等の化合物を挙げることが出来る。

上記感光層には、感度の向上や残留電位の減少、あるいは繰り返し使用時での疲労の低減を目的として、電子受容性物質を含有させることが出来る。この様な電子受容性物質としては例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸等の電子親和力の大きな化合物を挙げることが出来る。電子受容性物質の添加割合はキャリアー発生物質の0.01~100重量%が好ましい。

第1の本発明に用いられる電子輸送性物質としてはベンゾキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、マロノニトリル系化合物、フルオレノン系化合物、ジシアノフルオレノン系化合物、ベンゾキノンイミン系化合物、ジフェノキノン系化合物、スチルベンキノン系化合物、ジイミノキノン系化合物、ジオキソテトラセンジオン化合物やチオピラン系化合物などの様々な電子輸送材が適用可能である。

上述した電荷輸送層や電荷発生輸送層に用いられる正孔や電子などの電荷輸送材は、ここに記載したものに限定されるものではなく、移動度が $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ よりも早い特性であれば、上述のもの以外でも適用さ

れる。その使用に際しては電荷輸送材を1種類あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

- 電荷発生層や電荷発生輸送層や電荷輸送層に用いる樹脂としてはフィルム形成性の絶縁性樹脂やポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン、ポリ塩化ビニル、塩ビ-酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。
- 15 電荷発生層、電荷輸送層や電荷発生輸送層に用いる塗液の溶剤は樹脂の種類によって異なり、塗工時に隣接する層に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類及びジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が適宜選ばれる。
- 20
- 25

各層を形成するための塗液の分散装置としては、塗料・インキ分野で通常知られている装置が適用され、例えば、アトライター、ボールミル、サンドミル、ハイスピードミキサー、バンバリーミキサー、スペックミキサー、ロールミル、3本ロール、ナノマイザー、スタンプミル、遊星ミル、振動ミル、ニーダー等の等が挙げられ、必要とあれば、分散メディアとして、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、フリント石等を用いても良い。

上記の各感光体の各層は、ディップコーター、スプレーコーター、ワイアーバーコーター、アプリーケーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター等の通常知られている塗工装置を用いて各層が形成される。

また、上記感光層中には耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることもできる。そのような目的に用いられる化合物としてはトコフェロール等のクロマノール誘導体、及び、そのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ヒドロキノン誘導体およびそのモノ及びジエーテル化合物、ベンソフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダートフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダートアミン化合物等が挙げられる。

導電性基体としては、導電性が付与された材料であるかぎり素材的には種々の物が用いられることが可能である。また、その形状についてもシート状、円筒状など特に規定されたものではなく、アルミニウム、バナジウム、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、インジウム、錫、白金、ステンレス、クロム、真鍮等から作られた金属ドラムや導電性材料を導電

性プラスチックやプラスチックに分散させることによって成された導電性プラスチックから作られたプラスチックドラムあるいは金属シートあるいは金属を蒸着あるいはラミネートしたプラスチックシートなどを基体として用いることが可能である。

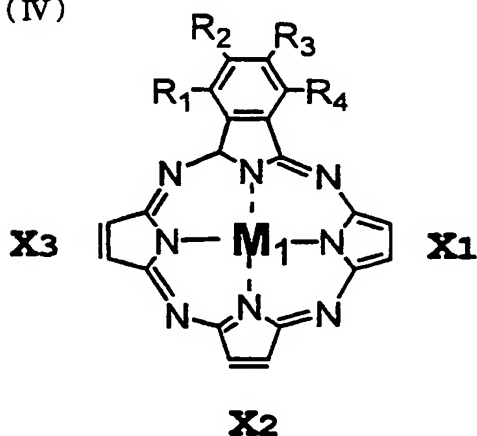
- 5 また、これらの導電性基体には必要に応じて、基体からの電荷の注入の防止や接着性の向上などの目的でブロッキング層とか下引き層と称される層を導電性基体上に設けることも出来る。このような層としてアルマイト等の金属酸化物やナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等のポリ
- 10 アミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチレンーアクリル酸共重合体、ゼラチン、ポリビニルブチラル等の等の皮膜形成性高分子樹脂や酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物、窒化珪素、炭化珪素やカーボンブラック等の導電性もしくは半導性もしくは誘電性粒子を分散した樹脂等がある。
- 15 第1の本発明の電子写真感光体は、780nm前後の長波長域において高い感度を有するため、特にレーザープリンタに用いる場合に優れた効果を発揮する。また、金属ビスフタロシアニンと電荷発生材からなる組成物および金属ビスフタロシアニンを含有する組成物結晶が塗布液中で、分散安定性のよい結晶であるため、画像および電気特性に関し安定
- 20 かつ優れた電子写真感光体を得ることが可能であり、製造コスト的にも有利となる。

- 第2の本発明では、発明者はフタロシアニン構造におけるベンゼン環の一部がナフタレン環やピリジン環やピラジン環に置き換えられた非対称フタロシアニン同構体を種々のフタロシアニン化合物の結晶中に組み
- 25 込ませた組成物結晶が有機溶剤中で凝集、沈殿、結晶成長、晶癖変化や結晶転位等の結晶変化に対して極めて安定なことと高い感度等の優れた

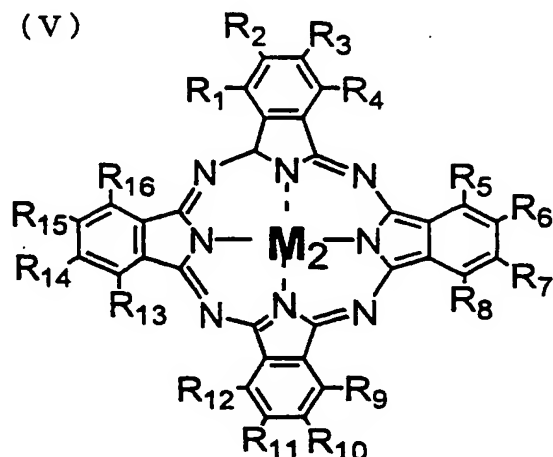
電気特性を有することを見出し、更に、この組成物結晶を電荷発生材として用いた電子写真感光体が高い感度とノイズのない高品質な画像を与えることを見出し本発明の完成に至ったものである。

すなわち、第2の本発明は、電荷発生物質として、一般式(IV)で表される非対称フタロシアニン同構体と一般式(V)で表されるフタロシアニン化合物からなる組成物結晶を含有することを特徴とするものである。

(IV)



(V)



(一般式(IV)、(V)中、X1、X2、X3はハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基のいずれかで置換されても良いベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ナフタレン環のいずれかを示す。但し、X1、X2、X3の全てがベンゼン環であることを除く。また、R1～R16は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基を表し、M1、M2は水素原子(H2)、Cu、塩素が結合したAl、および酸素、ハロゲン原子、水酸基等が結合したTi、V、Zr、Ge、Ga、In原子を表す。)

第2の本発明に関する非対称フタロシアニン同構体は上述の一般式(IV)で表され、4個のベンゼン環を有するフタロシアニン化合物において、そのベンゼン環の中で少なくとも1個のベンゼン環がハロゲン基、

アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基等の置換基を有しても良いピリジン環、ピラジン環、若しくはナフタレン環で置換された構造を有するものであり、フタロシアニン同構体の中心に配位・結合する原子は種々のフタロシアニンの中心原子の中から選ばれるものである。

- 5 ここで、フタロシアニン構造のベンゼン環の置換数が多くなるに従って、後述するフタロシアニンとの組成物結晶を作る際に、上記のフタロシアニン同構体がフタロシアニン分子平面や積み重なり方向の規則性を低下させることにより、高感度の特定の結晶型が得にくくなることから、置換されるベンゼン環の置換数は一分子中で3以下、更に好ましくは置換数が2以下が好ましい。

- 10 また、第2の本発明での電荷発生材として、上記の非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物からなる組成物結晶を提案しているが、ここでいう組成物結晶とは結晶の一次粒子中に2種類以上の化合物が分子レベルで組み込まれているおり、単純な単一化合物からなる結晶の単なる混合物でないものを意味し、混合物であるか組成物結晶であるかはどうかは、物性の違いに基づく種々の分析で容易に識別する事が出来る。

- 15 例えば、X線回折図や赤外吸収スペクトル、可視吸収スペクトルにおいて、元となる化合物にはない新しい回折角や新しい吸収ピーク等による識別法の他に、同一の回折角や同じ位置の吸収ピークを有するものにおいても、組成物結晶を作るのと同じ方法で元となる化合物を処理した後、組成物結晶と同一の組成に混合した結晶では晶癖や結晶面の成長度が異なってくることから、全体の回折強度や吸収強度の違いや、それぞれの強度比が異なってくること等からも容易に識別できる。

- 25 第2の本発明における非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物との組成物結晶の製造方法は、まず、非対称フタロシアニン同

構体とフタロシアニン化合物を分子レベルで混合される必要があり、この方法としては、非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物を硫酸等の強酸に分子レベルで溶解した後、その溶液を水やアルコールなどの貧溶媒に注ぎ込んで共析出させるアシッドペースティング法・アシッドスラリー法などの化学的方法と摩砕・粉砕装置などによって非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物の結晶を摩砕・粉砕をしながら、物理的に相互の分子を同一の結晶に組み入れる方法がある。このような機械的方法においては、それぞれの結晶が分子がバラバラの無定型になるまで機械的に摩砕・粉砕し、混合することが確実な方法である。

このようにして得られた、分子レベルで均一に混合された組成物結晶をこのまま電荷発生材として用いても差し支えないが、特定の結晶型にするには、このようにして得られた組成物を目的とする結晶型を得るに必要な方法で後処理することにより、目的の結晶型の特徴を有した本発明の組成物結晶を得ることが出来る。この場合、非対称フタロシアニン同構体が存在しない結晶変換処理の条件に比して10℃以上高い温度で処理することや、結晶変換の誘導材として目的とする結晶型の種を加えたりするなどにより、変換処理効率を上げることが出来る。

第2の本組成物結晶における非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物との好ましい組成割合は、フタロシアニン化合物100重量部に対して、非対称フタロシアニン同構体が100重量部超えない範囲でもちいられるが、好ましくは、0.01から50重量部が選ばれる。更に好ましくは0.01から20重量部が選ばれる。

また、組成物結晶化や結晶型変換における後処理で用いられる摩砕・粉砕装置としては、アトライター、ボールミル、サンドミル、ハイスピードミキサー、バンバリーミキサー、スペックミキサー、ロールミル、

3 本ロール、ナノマイザー、スタンプミル、遊星ミル、振動ミル、ニーダー等の等が挙げられる。また、必要とあれば、分散メディアとして、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、フリント石等を用いても良い。また、摩砕時において、必要に応じて摩砕助剤を用いてもよい。このような摩砕助剤としては食塩、芒硝、炭酸ソーダ等が挙げられる。

本発明で用いられる、上記の一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物の製造方法としては、チタニルオキシフタロシアニンを例にとれば、フタロジニトリルと四塩化チタンとの縮合反応による製造方法、あるいは1, 3-ジイミノイソインドリンとテトラアルコキシチタンとの反応により製造する方法等が挙げられる。

第2の本発明における非対称フタロシアニン同構体の製造方法は、フタロジニトリル、フタルイミド、フタル酸の一部をそれに対応するピリジン、ピラジン、ナフタレンにおけるピリジノジニトリル、ピラジノジニトリル、1, 2-ジシアノナフタレン、2, 3-ジシアノナフタレン等のジニトリル体やイミド体やジカルボン酸体に置き換えることにより、ほぼ同一の反応条件で行うことにより、フタロシアニン化合物のベンゼン環の一部が置き換わられた非対称無金属フタロシアニン同構体や非対称金属フタロシアニン同構体を得ることが出来る。

ここで、非対称フタロシアニン同構体におけるフタロシアニン構造の置換されるベンゼン環の置換数は一分子中で3以下、更に好ましくは置換数が2以下が好ましいことから、非対称フタロシアニン同構体を合成する際の上記のジシアノ化合物とフタロジニトリルのモル比は3/1以下、更に好ましくは、2/2以下が好ましい。

第2の本発明におけるフタロシアニン同構体の中心原子は、種々のフタロシアニン化合物における全ての中心原子が用いられるが、好ましく

は、水素、銅やハロゲン原子、水酸基、酸素等が結合したチタン、バナジウム、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、アルミニウムが特に好ましい。また、単一種の金属に限定されるものではなく、複数種混合されたものでも良い。

- 5 また、第2の本発明における組成物結晶において、使用されるフタロシアニン化合物としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体の何れでも使用できるが、特にその中でも無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタ
- 10 ロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン等からの1種、あるいは複数種が好ましい。
- 15 ここで、組成物結晶に用いる非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物の中心に結合する原子が同じであれば、ジシアノ化合物とフタロジニトリルの配合モル比を理論量論的には2/2以下にすることにより、非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物を同時に合成することも可能である。
- 20 特に、非対称フタロシアニン同構体において、1分子中の置換されているベンゼン環の数が少ないものを望む場合には、反応の確率論からして、上述の非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物の同時合成が好ましい。

- 25 また、上述の非対称フタロシアニン同構体やフタロシアニン化合物の反応に用いる有機溶媒としては、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナ

フタレン、エチレングリコールジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

上述の方法によって得られる非対称フタロシアニン同構体やフタロ
5 シアニン化合物は、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 α -クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、あるいは水等により精製して電子写真用途に用
10 い得る高純度のフタロシアニン化合物が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、及び熱懸濁法、昇華法等がある。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く作業であれば何れでもよい。

第2の本発明における感光体の構成は、導電性基体上に電荷発生と電
15 荷輸送を効率よく行うために電荷発生層と電荷輸送層を積層した積層型感光体や電荷発生輸送層として電荷発生と電荷輸送を同一の層で行われるように工夫された電荷発生輸送層を用いた単層型感光体が挙げられる。積層型感光体では、第2の本発明の電荷発生組成物や組成物結晶は電荷発生層に用いられるが、これらの電荷発生組成物や組成物結晶は単独で
20 は被膜形成能を有しないことから、それぞれは適切な樹脂と溶剤と共に分散装置で分散し、この分散塗料液を導電性基体上に塗工後、乾燥することによって電荷発生層が形成される。電荷発生層中の電荷発生材の含有量は、10～80重量%以下、好ましくは30～70重量%が適している。電荷発生層の厚さは、0.001～10 μ mとすることが好ましく、0.05～2 μ mとすることがより好ましい。この電荷発生層の厚
25 さが、0.001 μ m未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難

となる傾向があり、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、電子写真特性が低下する傾向がある。

電荷発生層の上には、電荷輸送材から形成される電荷輸送層が設けられる。電荷輸送材がそれ自体で被膜形成能を有する場合には、それ自身
5 5 で用いても良いが、低分子でそれ自体被膜形成能を有しない場合には成膜性のある樹脂に溶解させた液を電荷発生材の上に塗工後乾燥することによって、電荷輸送層が形成される。その膜厚は用途によって適宜選ばれるが、 $5\sim 50\text{ }\mu$ の膜厚が好ましい。

電荷輸送材には、正孔を輸送する正孔輸送材と電子を輸送する電子輸
10 10 送材があり、積層型感光体を負帯電で用いる場合は電荷輸送材として正孔輸送材、また正帯電で用いる場合は電子輸送材が主要成分として用いられるが、正負の両極性の特性が要求される場合は、正孔輸送材と電子輸送材の混合物も用いられる。

単層型感光体における電荷発生輸送層の場合は、電荷発生材である本
15 15 発明の組成物や組成物結晶の電荷輸送材および樹脂を溶剤で分散塗料化された後に、導電性基体上に塗工後、乾燥されて電荷発生輸送層が形成される。ここで、フタロシアニン自体が光導電性物質であり、電荷輸送の機能も有することから、電荷輸送材を用いない事も可能であり、この場合の電荷発生輸送層中の本発明による組成物や組成物結晶の含有率は
20 20 $3\sim 40$ 重量%が好ましい。しかし、更に皮膜の可撓性と電荷輸送効率を高めるためには、電荷輸送は公知の電荷輸送材が利用される。電荷輸送材を用いる電荷発生輸送層における本発明の組成物や組成物結晶の含有率は $0.1\sim$ から 20 重量%、更に好ましくは $0.2\sim 5$ 重量%が適当であり、樹脂の含有率は $20\sim 70$ 重量%が好ましい。この電荷発生
25 25 輸送層に用いられる電荷輸送材としては正孔輸送材、あるいは、正孔輸送材と電子輸送材との組成物、電子輸送材の3通りの組合せから選ばれ

るが、電荷発生輸送層中では正孔と電子の両方の電荷輸送が行われることから、正孔輸送材と電子輸送材が含まれることが好ましい。正孔輸送材と電子輸送材の割合は帯電の電荷の極性や移動度の特性により適宜選ばれる。電荷発生輸送層の膜厚は5～50 μ が好ましい。

- 5 上述の電荷発生層や電荷発生輸送層には、本発明の電荷発生組成物や組成物結晶の他に、他の公知の電荷発生物質や分光感度の調整のための染料を併用してもよい。併用できるこれらの物質としてはビスアゾ系化合物、トリアゾ系化合物、アントラキノ系化合物、ペリレン系化合物、ペリノン系化合物、アズレニウム塩系化合物、スクアリウム塩系化合物、
10 ピロロピロール系化合物やナフトロシアニン類などのフトロシアニン同構体等を挙げる事が出来る。

- 本発明に用いられる電荷輸送物質における正孔輸送性物質としては従来より知られている種々の物質を用いることが可能である。正孔輸送能を有する物質としてはピラゾリン類、ピラゾリン系化合物、オキサジ
15 アゾール系化合物、スチリル化合物、アリールアミン化合物、オキサゾール系化合物、ピラゾリン、ピラズロン系化合物、スチルベン化合物、ポリアリールアルカン系化合物、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、N-アクリルアミドメチルカルバゾールの重合体、キノキサリンポリマー、ビニル重合体、トリフェニルメタンポリマー、スチレン共重合体、
20 ポリアセナフテン、ポリインデン、アセナフチレンとスチレンの共重合体、ホルムアルデヒド系縮合樹脂等の化合物を挙げる事が出来る。

- 上記感光層には、感度の向上や残留電位の減少、あるいは繰り返し使用時での疲労の低減を目的として、電子受容性物質を含有させることが出来る。この様な電子受容性物質としては例えば、無水琥珀酸、無水マ
25 レイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、

トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸等の電子親和力の大きな化合物を挙げることが出来る。電子受容性物質の添加割合はキャリアー発生物質の0.01~100重量%が好ましい。

第2の本発明に用いられる電子輸送性物質としては、ベンゾキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、マロノニトリル系化合物、フルオレノン系化合物、ジシアノフルオレノン系化合物、ベンゾキノニンイミン系化合物、ジフェノキノン系化合物、スチルベンキノニン系化合物、ジイミノキノン系化合物、ジオキソテトラセンジオン化合物やチオピラン系化合物などの様々な電子輸送材が適用可能である。上述した電荷輸送層や電荷発生輸送層に用いられる正孔や電子などの電荷輸送材は、ここに記載したものに限定されるものではなく、移動度が $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ よりも早い特性であれば、公知のもの以外でも適用され、その使用に際しては電荷輸送材を1種類あるいは2種類以上を組合わせて用いることができる。

電荷発生層や電荷発生輸送層や電荷輸送層に用いる樹脂としてはフィルム形成性の絶縁性樹脂やポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン、ポリ塩化ビニル、塩ビ-酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリ

ビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。

- 電荷発生層、電荷輸送層や電荷発生輸送層に用いる塗液の溶剤は樹脂の種類によって異なり、塗工時に隣接する層に影響を与えないものから
- 5 選択することが好ましい。具体的には、ベンゼン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、
- 10 ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類及びジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が適宜選ばれる。
- 15 各層を形成するための塗液の分散装置としては、塗料・インキ分野で通常知られている装置が適用され、例えば、アトライター、ボールミル、サンドミル、ハイスピードミキサー、バンバリーミキサー、スペックミキサー、ロールミル、3本ロール、ナノマイザー、スタンプミル、遊星ミル、振動ミル、ニーダー等の等が挙げられ、必要とあれば、分散メデ
- 20 ィアとして、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、フリント石等を用いても良い。

- 上記の各感光体の各層はディップコーター、スプレーコーター、ワイアーバーコーター、アプリーケーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター等の通常知られている塗工装
- 25 置を用いて各層が形成される。

また、上記感光層中には耐環境性や有害な光に対する安定性を向上さ

せる目的で酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることもできる。そのような目的に用いられる化合物としてはトコフェロール等のクロマノール誘導体、及び、そのエーテル化化合物もしくはエステル化化合物、ポリアリーラルカン化合物、ハイドロキノン誘導体および

5 そのモノ及びジエーテル化化合物、ベンソフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダートフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダートアミン化合物等が挙げられる。

- 10 導電性基体としては、導電性が付与された材料であるかぎり素材的には種々の物が用いられることが可能である。また、その形状についてもシート状、円筒状など特に規定されたものでなく、アルミニウム、バナジウム、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、インジウム、錫、白金、ステンレス、クロム、真鍮等から作られた金属ドラムや導電性材料を導電性プラスチックやプラスチックに分散させることによって成された導電性プラスチックから作られたプラスチックドラムあるいは金属シートあるいは金属を蒸着あるいはラミネートしたプラスチックシートなどを基体として用いることが可能である。
- 15

- また、これらの導電性基体には必要に応じて、基体からの電荷の注入
- 20 の防止や接着性の向上などの目的でブロッキング層とか下引き層と称される層を導電性基体上に設けることも出来る。このような層としてアルマイト等の金属酸化物やナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等のポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチレンーアクリル酸共重
- 25 合体、ゼラチン、ポリビニルブチラール等の等の皮膜形成性高分子樹脂や酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物、窒化珪素、

炭化珪素やカーボンブラック等の導電性もしくは半導性もしくは誘電性粒子を分散した樹脂等がある。

第2の本発明の電子写真感光体は、780nm前後の長波長域において高い感度を有するため、特にレーザープリンタに用いる場合に優れた効果を発揮する。また、非対称フタロシアニン同構体とフタロシアニン化合物からなる組成物結晶を用いた感光体用分散液は非常に分散安定性が優れることから、電気特性では高感度でありながら、画像において優れた解像度とノイズの無い高品質の電子写真感光体を得ることが可能であると同時に製造コストの低減にも効果を示すことになった。

10

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

製造例1 フタロニトリル18.4重量部(0.144モル)を α -クロロナフタレン120重量部中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン6.92重量部(0.0364モル)を滴下する。滴下後、昇温し、攪拌しながら200～220℃で3時間反応させた後、100～130℃で加熱しながらろ過して、 α -クロロナフタレン、ついでメタノールで洗浄した後、60℃で真空加熱して、ジクロロチタニウムフタロシアニン9.5重量部(収率42重量%)を得た。

次に、得られたジクロロチタニウムフタロシアニン8.9重量部(0.014モル)とジリチウムフタロシアニン8.0重量部(0.014モル:アルドリッチ社製)を α -クロロナフタレン100重量部中に加え、窒素雰囲気下で180～200℃で5時間反応させた後、 α -クロロナフタレン、ついでメタノールで線しした後、60℃で真空乾燥して、チタニウムビスフタロシアニン粗製物14.5重量部を得た。次に、このチ

25

タニウムフタロシアニン粗製物を真空下で加熱し、昇華析出した紫色の結晶を分取した。得られた100ミクロン以上の紫色の粗大結晶は質量スペクトルと吸収スペクトルからチタニウムビスフタロシアニンであることを確認した。この粗大チタニウムビスフタロシアニンをジルコニア
5 ボールとともにボールミルで48時間粉碎することによって、平均粒径0.1 μ 以下の顔料化されたチタニウムビスフタロシアニンを得た。

製造例2 ジアミノイソインドリン14.7重量部(BASF社製：商品名フタローゲンブルーIF3G)をキノリン120重量部中に加え、次に窒素雰囲気中で四塩化ジルコニウム2.9重量部を滴下する。滴
10 下後、昇温し、攪拌しながら200～230℃で3時間反応させた後、100～130℃で加熱しながらろ過して、キノリン、ついでメタノールで洗浄した後、0.1重量%塩酸水500重量部に加え、30分間加熱した後、ろ過推薦した後、60℃で真空乾燥して、粗製ジルコニウム
15 フタロシアニンを真空下で加熱し、昇華析出した紫色の結晶を分取した。得られた100ミクロン以上の紫色の結晶は質量スペクトルと吸収スペクトルからジルコニウムビスフタロシアニンであることを確認した。

製造例3 製造例1で得られた顔料化されたチタニルビスフタロシアニン0.3重量部、特開平2-131243号公報の方法で得られた
20 Y型チタニルフタロシアニン9.7重量部とテトラヒドロフラン500重量部を直径3mmの低アルカリガラスビーズ共にペイントコンディショナーで1時間分散し、電荷発生組成物Aの分散液を調整した。次に、ここの分散液に塩化ビニル系共重合樹脂(日本ゼオン製;MR-110)10重量部とテトラヒドロフラン500重量部からなる樹脂液を加え、
25 更に、1時間分散することによって電荷発生材塗液Aを作成した。

製造例4 製造例1で得られたチタニウムビスフタロシアニン0.3

重量部とチタニルフタロシアニン 9.7 重量部を硫酸 100 重量部に溶解した後、1000 重量部の水に注ぎ、再析出させた後、酸が検出されなくなるまでろ過洗浄し、組成物結晶のウェットペーストを 60 度で乾燥して得られた組成物結晶 B の粉末 X 線回折図は結晶性の低い、無定型

5 の特徴を示した。

次に、組成物結晶 B 10 重量部と塩化ビニル系共重合樹脂（日本ゼオン製：MR 110）とテトラヒドロフラン 1000 重量部を直径 3 mm の定アルカリガラスビーズと共にペイントコンディショナーで 2 時間分散し、電荷発生分散塗液 B を作成した。

10 製造例 5 製造例 4 で得られた組成物結晶のウェットペースト 10 重量部、ジクロロベンゼン 100 重量部、直径 5 mm のジルコニアボールと共に 1 L のボールミルで 78 時間処理した。分散された液を多量のアセトンに注ぎ、結晶を凝集化した後、ロ別し、60℃で加熱乾燥して

15 得られた組成物結晶 C の X 線回折スペクトルは 27.3 度に明瞭な強い回折強度を有し、Y 型チタニルフタロシアニンの特徴を示し、この組成物結晶 C を製造例 4 の組成比と方法で電荷発生分散塗液 C を作成した。

製造例 6 製造例 2 で得られたジルコニウムビスフタロシアニン 1.5 重量部とチタニルフタロシアニン 8.5 重量部を濃硫酸 100 重量部に攪拌しながら溶解した後、1000 重量部の水に注ぎ、再析出させた

20 後、ろ過し、濾液が中性になるまで十分な水で洗浄し、この組成物結晶のウェットペースト 10 重量部とジクロロベンゼン 100 重量部を直径 5 mm のジルコニアボールと共に 1 L のボールミルで 78 時間処理した。分散された液を多量のアセトンに注いだ後、ロ別し、60℃で加熱乾燥して得られた組成物結晶 D の X 線回折スペクトルは 27.3 度に明

25 瞭な強い回折強度を有し、Y 型チタニルフタロシアニンの特徴を示し、この組成物結晶 D を製造例 4 の組成比と方法で電荷発生分散塗液 D を作

成した。

- 製造比較例 1 製造例 6 のジルコニウムビスフタロシアニンをチタニルフタロシアニンに置き換えて、製造例 6 と同一の処理を行って得られた結晶 F の X 線回折図は Y 型の結晶を示し、この組成物結晶 E を製造例 4 の組成比と方法で電荷発生分散塗液 E を作成した。

- 製造例 7 無金属フタロシアニン 9.5 重量部と製造例 1 で得られたチタニウムビスフタロシアニン 0.45 重量部を濃硫酸 100 重量部に攪拌しながら溶解した後に、1000 重量部の水に注ぎ、結晶を析出させた後、ろ過後、十分な水で水洗した後、乾燥器で乾燥させた。得られた結晶の X 線回折図は結晶化での低い α 型を示した。このようにして得た組成物結晶 0.95 重量部と市販の X 型フタロシアニン 0.05 重量部を直径 5 mm のジルコニアボールと共に 1 L のボールミルで 150 時間処理した。得られた組成物結晶 F の X 線回折図は X 型の特徴を示した。

- 製造比較例 2 製造例 7 のチタニウムビスフタロシアニンを無金属フタロシアニンに置き換えて、製造例 7 と同一の処理を行って得られた結晶 G の X 線回折図は X 型を示した。

- 実施例 1 製造例 3, 4, 5, 6 より得られたそれぞれの電荷発生分散塗液 A, B, C, D を作成直後と 1 週間静置後においてアルマイト加工されたアルミ円筒に 0.1 μ の厚さに塗布・乾燥し、それぞれの電荷発生分散液による電荷発生層を形成した後、その層上に p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-メチルーフェニルヒドラゾン 49 重量部、酸化防止剤（商品名イルガノックス 565：チバガイギー社製）1 重量部、ポリカーボネート樹脂（帝人化成製；パンライト C-1400）50 重量部をジクロロメタン 700 重量部に溶解した電荷輸送液を塗布乾燥し、電荷輸送層の膜厚が 20 μ のそれぞれの電荷発生材による積層型感光体を作成し、その電気特性を光源が 780 nm に調整された川口電機製静

電複写紙試験装置（EPA8100）で測定し、また、市販の負帯電用のレーザービームプリンタ（キャノン社製）で画像評価を行い、さらに、電荷発生分散塗液の外観変化から電荷発生材の電気特性、画像特性および結晶の分散安定性を評価した結果を分散塗液作成直後に作られた感光体と分散液の特性を表1、分散塗液を1週間放置後に作られた感光体の特性を表2に示す。

比較例1 実施例1の製造例3、4、5、6より得られたそれぞれの電荷発生分散塗液A、B、C、Dに替えて、製造比較例1より得られた電荷発生分散塗液Eを用いて、実施例1と同様な測定を行った。その特性を実施例1と同様に表1及び表2に示す。

これから分かるように、金属ビスフタロシアニンを含む電荷発生材塗液を用いた感光体は1週間後においても電気特性および画像特性が変化しないのに対して、比較例1（金属ビスフタロシアニンを含むしない製造比較例1による電荷発生分散液）は静置1週間後には電荷発生材であるフタロシアニンの凝集・沈殿を生じ、その結果として感度の低下を生じ、また、その画像は黒点やカブリの多い画像であった。

実施例2 製造例7で得られた組成物結晶F 1重量部にテトラ-N、N、N'、N'-トルイルーベンチジン37重量部、3,5-ジメチルー3',5'-ジ-t-ブチルー4,4'-ジフェノキノン12重量部、ポリカーボネート樹脂（帝人化成製；パンライトC-1400）50重量部、ジクロロメタン700重量部を加え、直径3mmのジルコニアビーズと共にペイントシェーカーで3時間分散することによって、電荷発生輸送塗液Fを作成し、その液を作成直後と静置1週間後にアルミ素管に乾燥膜厚が20 μ となるように塗布し、それぞれの電荷発生輸送分散液からの感光体を作成し、電気特性を光源が780nmに調整された川口電機製静電複写紙試験装置（EPA8100）で測定し、また、市販

の正帯電用のレーザービームプリンタ（ブラザー社製）で画像評価を行い、さらに、電荷発生輸送材塗液の外観からの評価から電荷発生材の電気特性、画像特性および結晶の分散安定性を評価した結果を分散塗液作成直後に作られた感光体と分散塗液を1週間放置後に作られた感光体の特性を表2に示す。

比較例2 実施例2の製造例7で得られた組成物結晶Fに替えて製造比較例2で得られた結晶Gを用いて、実施例2と同様にして電荷発生輸送塗液Gを作成し、実施例2と同様な測定を行った。その特性を実施例1と同様に表1及び表2に示す。

表1と表2からも分かるように金属ビスフタロシアニンを含む電荷発生輸送材分散塗液を用いた感光体は1週間後においても電気特性とおよび画像特性が変化しないのに対して、金属ビスフタロシアニンを含むしない製造比較例2による電荷発生輸送分散塗液は静置1週間後には電荷発生材であるフタロシアニンの凝集・沈殿を生じ、その結果として感度の低下を生じ、また、その画像は黒点やカブリの多い画像であった。

表1、表2で示されるEPA8100から得られる電気特性で V_o は帯電直後の表面電位（ボルト）、 $E1/2$ は露光直前の表面電位が1/2になるまでの露光エネルギー（ $\mu J/cm^2$ ）、 V_{k5} は暗時における表面電位の保持率（重量%）、 V_{r5} は露光5秒後の表面電位（ボルト）を表す。

(表 1)

分散塗液作成直後	実施例 1						比較例 1	実施例 2	比較例 2
	感光体 A	感光体 B	感光体 C	感光体 D	感光体 E	感光体 F	感光体 G	感光体 H	感光体 I
分散液	塗液 A	塗液 B	塗液 C	塗液 D	塗液 E	塗液 F	塗液 G	塗液 H	塗液 I
電気特性	V ₀	-600	-600	-600	-600	600	600	600	600
	V _{K5}	95.3	93.4	94.8	95.1	93.8	90.8	92.1	92.1
	E _{1/2}	0.12	0.26	0.11	0.10	0.11	0.24	0.22	0.22
	V _{r5}	5	8	3	4	4	19	18	18
画質	黒点	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	カブリ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
塗液外観	沈殿	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

(表 2)

分散塗液静置 1 週間後		実施例 1				比較例 1	実施例 2	比較例 2
分散塗液	感光体	感光体 A	感光体 B	感光体 C	感光体 D	感光体 E	感光体 F	感光体 G
	分散液	塗液 A	塗液 B	塗液 C	塗液 D	塗液 E	塗液 F	塗液 G
電気特性	Vo	-600	-600	-600	-600	-600	600	600
	VK5	95.1	93.7	94.7	95.0	95.9	91.6	94.3
	E1/2	0.12	0.28	0.12	0.11	0.26	0.26	0.37
	Vr5	6	8	4	7	15	22	43
画質	黒点	なし	なし	なし	なし	多数	なし	多数
	カブリ	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり
塗液外観	沈殿	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり

製造例 8 フタロニトリル 24.96 重量部 (0.195 モル) と 1, 2-ジシアノナフタレン 0.89 重量部 (0.005 モル) を α -クロロナフタレン 120 重量部中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン 9.485 重量部 (0.05 モル) を滴下する。滴下後、昇温し、攪拌しながら 200~220℃ で 3 時間反応させた後、100~130℃ で加熱しながらろ過して、 α -クロロナフタレン、メタノール、ついで水で洗浄した後、5 重量% のアンモニア水 1000 重量部に分散し、90 度で 2 時間加熱攪拌した後、ろ過、垂線した後、60℃ で真空加熱して、チタニルオキシフタロシアニンとチタニルオキシフタロシアニンのベンゼン環がナフタレン環に置き換えられた化合物とのチタニルオキシフタロシアニン混合物 23.3 重量部を得られ、このチタニルオキシフタロシアニン混合物を質量スペクトル分析器で分析したところ、強度比からチタニルオキシフタロシアニン中にチタニルオキシフタロシアニンのベンゼン環の一つが 1, 2-ナフタレンに置き換えられた非対称チタニルオキシフタロシアニン同構体が 8.9 重量% 含有している混合物であった。

製造例 9 次に、この混合物 20 重量部を 98 重量% 濃硫酸 200 重量部に 0℃ 以下で攪拌溶解した後、この硫酸溶液を 2000 重量部の水に攪拌しながら注入し、チタニルオキシフタロシアニンとチタニルオキシフタロシアニン同構体を再析出した後、濾液が中性になるまでろ過洗浄した。このウェットペーストの一部を真空乾燥機で乾燥して得られた組成物結晶 (A0) は粉末 X 線回折において、結晶性の悪い X 線回折図を示した。

製造例 10 次に、このウェットペーストにジクロロベンゼン 200 重量部を加え、直径 5 mm のジルコニアボールと共に 1 L のボールミルで 78 時間処理した。分散された液を多量のアセトンに注ぎ、結晶を凝集

化した後、ロ別し、60℃で加熱乾燥して得られた組成物結晶A1の粉末X線回折図27. 3度に明瞭な強い回折強度を有し、Y型チタニルフタロシアニンの特徴を示した。

製造例11 次に組成物結晶(A1)10重量部と塩化ビニル系共重合樹脂(日本ゼオン製:MR110)とテトラヒドロフラン1000重量部を直径3mmの定アルカリガラスビーズと共にペイントコンディショナーで2時間分散し、電荷発生分散塗液(A2)を作成した。

製造比較例3 製造例8における1, 2-ジシアノナフタレンを同モルのフタロニトリルに置き換え、製造例8から製造例10までの同工程におけるチタニルオキシフタロシアニン結晶を(a0), (a1)としたとき、(a1)はY型結晶型を示し、次に、チタニルオキシフタロシアニン(a1)を製造例11と同じ処理を行うことにより、電荷発生分散塗液(a2)を作成した。

実施例3 製造例11より得られた電荷発生分散塗液(A2)を作成直後と1週間静置後においてアルマイト加工されたアルミ円筒に0.1μの厚さに塗布・乾燥し、それぞれの電荷発生分散液による電荷発生層を形成した後、その層上にp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-メチルフェニルヒドラゾン49重量部、酸化防止剤(商品名イルガノックス565:チバガイギー社製)1重量部、ポリカーボネート樹脂(帝人化成製:パンライトC-1400)50重量部をジクロロメタン700重量部に溶解した電荷輸送液を塗布乾燥し、電荷輸送層の膜厚が20μのそれぞれの電荷発生材による積層型感光体を作成し、その電気特性を光源が780nmに調整された川口電機製静電複写紙試験装置(EPA8100)で測定した。また、市販の負帯電用のレーザービームプリンタ(キャノン社製)で画像評価を行い、さらに、電荷発生分散塗液の外観変化から電荷発生材の電気特性、画像特性および結晶の分散安定性を

評価した結果を分散塗液作成直後に作られた感光体と分散塗液を1週間放置後に作られた感光体の特性と分散塗液における電荷発生材の沈殿の外観状況を観察したので、その結果を下記表3に示す。

- 比較例3 実施例3において製造例11より得られた電荷発生分散
 5 塗液(A2)を製造比較例3により得られた電荷発生分散塗液(a2)に替えて用い、その他は実施例3と同様にして実施例3と同様な試験を行った。その結果を、下記表3に示す。

- 表3から分かるように、非対称チタニルオキシフタロシアニン同構体とチタニルオキシフタロシアニンからなる組成物結晶の電荷発生材塗液
 10 を用いた感光体は1週間後においても電気特性とおよび画像特性が変化しないのに対して、製造比較例1によるチタニルオキシフタロシアニンのみの電荷発生分散液は静置1週間後には電荷発生材であるチタニルオキシフタロシアニンの凝集・沈殿を生じ、その結果として感度の低下を生じ、また、その画像は黒点やカブリの多い画像であった。

- 15 (表3)

負帯電感光体評価		分散塗液作成直後の感光体		分散塗液作成1週間後の感光体	
分散液		塗液A2 (実施例3)	塗液a2 (比較例3)	塗液A2 (実施例3)	塗液a2 (比較例3)
電気特性	V _o	-600	-600	-600	-600
	V _{K5}	95.1	93.4	93.8	90.8
	E _{1/2}	0.12	0.10	0.11	0.24
	V _{r5}	5	7	4	15
画質	黒点	なし	なし	なし	あり
	カブリ	なし	なし	なし	あり
塗液外観	沈殿	なし	なし	なし	あり

製造例12 フタロニトリル24.96重量部(0.195モル)と1,2-ジシアノナフタレン0.89重量部(0.005モル)をN-メチルー2-ピロリドン120重量部中に加え、次に窒素雰囲気下で1,8

- ージアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン 1 重量部を滴下後、昇温し、攪拌しながら 200 ~ 220 °C で 3 時間反応させた後、100 ~ 130 °C で加熱しながらろ過して、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、ついで水で洗浄した後、60 °C で真空加熱して、無金属フタロシアニンと無金属フタロシアニンのベンゼン環がナフタレン環に置き換えられた化合物との無金属フタロシアニン組成物 21. 1 重量部を得られ、この無金属フタロシアニン混合物を質量スペクトル分析器で分析したところ、強度比から無金属フタロシアニン中に無金属フタロシアニンのベンゼン環の一つが 1, 2-ナフタレンに置き換えられた非対称無金属フタロシアニン同構体が 8. 5 重量% 含有している組成物であった。
- 製造例 13 製造例 12 で得られた組成物 20 重量部を 98 重量% 濃硫酸 200 重量部に 0 °C 以下で攪拌溶解した後、その硫酸溶液を水 2000 重量部中に攪拌しながら注ぎ、無金属フタロシアニンと無金属フタロシアニンのベンゼン環の一つが 1, 2-ナフタレンに置き換えられた非対称無金属フタロシアニン同構体の組成物結晶を析出させた後、十分な水で線ろ過した後、60 °C の真空乾燥機で乾燥することにより、無金属フタロシアニン同構体と無金属フタロシアニンの組成物結晶 (B0) を得た。組成物結晶 (B0) の X 線回折図は結晶性の低い α 型の特徴を示した。
- 製造例 14 製造例 13 で得られた組成物結晶 (B0) 9. 5 重量部と市販の X 型フタロシアニン 0. 5 重量部を直径 5 mm のジルコニアボールと共に 1 L のボールミルで 150 時間処理する事によって得られた組成物結晶 (B1) の X 線回折図は X 型の特徴を示した。
- 製造比較例 4 製造例 12 における 1, 2-ジシアノナフタレンをフタロニトリルに置き換え、製造例 13, 製造例 14 と同様な処理をすることにより、X 線回折図において、X 型を示す無金属フタロシアニン (b

1) を得た。

実施例 4 製造例 14 で得られた組成物結晶 (B1) 1 重量部と製造比較例 2 で得られた X 型無金属フタロシアニン (b1) 1 重量部のそれぞれにテトラ-N, N, N', N' - トルイルーベンチジン 37 重量部、
5 3, 5 - ジメチルー 3', 5' - ジー t - ブチルー 4, 4' - ジフェノキノン 12 重量部、ポリカーボネート樹脂 (帝人化成製; パンライト C-1400) 50 重量部、ジクロロメタン 700 重量部を加え、直径 3 mm のジルコニアビーズと共にペイントシェーカーで 3 時間分散することによって、それぞれの電荷発生輸送塗液 (B2) および電荷発生輸送
10 塗液 (b2) を作成し、それぞれの液を作成直後と静置 1 週間後にアルミ素管に乾燥膜厚が 20 μ となるように塗布し、それぞれの電荷発生輸送分散液からの感光体を作成し、電気特性を光源が 780 nm に調整された川口電機製静電複写紙試験装置 (EPA8100) で測定し、また、市販の正帯電用のレーザービームプリンタ (ブラザー社製) で画像評価
15 を行い、さらに、電荷発生輸送材塗液の外観からの評価から電荷発生材の電気特性、画像特性および結晶の分散安定性を評価した結果を分散塗液作成直後に作られた感光体と分散塗液を 1 週間放置後に作られた感光体の特性を表 4 に示すが、表 4 から分かるように非対称無金属フタロシアニン同構体を含有する組成物結晶の電荷発生輸送材分散塗液を用い
20 た感光体は 1 週間後においても電気特性とおよび画像特性が変化しないのに対して、比較例 4 による X 型無金属フタロシアニンのみからなる電荷発生輸送分散塗液は静置 1 週間後には電荷発生材であるフタロシアニンの凝集・沈殿を生じ、その結果として感度の低下を生じ、また、その画像は黒点やカブリの多い画像であった。

(表 4)

正帯電感光体評価		分散塗液作成直後の感光体		分散塗液作成 1 週間後の感光体	
分散液		塗液 B 2 (実施例 4)	塗液 b 2 (比較例 4)	塗液 B 2 (実施例 4)	塗液 b 2 (比較例 4)
電気特性	V _o	600	600	600	600
	V _K 5	92.0	93.9	91.6	95.3
	E ₁ / 2	0.18	0.23	0.26	0.38
	V _r 5	22	25	22	41
画質	黒点	なし	なし	なし	多数
	カブリ	なし	なし	なし	あり
塗液外観	沈殿	なし	なし	なし	あり

実施例 5 製造例 8 および製造例 12 における 1, 2-ジシアノナフタレンを、同モル数の 2, 3-ジシアノナフタレン、ピリジノジニトリル、ピラジノジニトリルに置き換えて、以下製造例 9 ~ 製造例 11 の処理を行
 5 行い、次に、実施例 3 と同じ操作を行なった後、続いて製造例 13、次に実施例 4 と同じ操作を行い、それぞれの工程で得られたものについて X 線回折を行ったところ、上述の各製造例に対応する X 線回折図を示したことから、それぞれの電化発生分散液、電化発生輸送分散液を作成し、それぞれの液において、分散塗液作成直後と分散塗液作成後 1 週間静置
 10 した後の分散液で負帯電感光体と正帯電感光体を作成し、画像評価を行ったところ実施例 3 および実施例 4 の場合と同様に、非対称フタロシアニン同構体を含む組成物結晶からなる電荷発生材を用いた感光体は 1 週間後においても塗液には沈殿が認められず、また、画像においても黒点やカブリのない高品質な画像が得られた。

- 15 表 3、表 4 で示される EPA 8100 から得られる電気特性で V_o は帯電直後の表面電位 (ボルト)、E₁ / 2 は露光直前の表面電位が 1 / 2 になるまでの露光エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)、V_k 5 は暗時における表面電位の保持率 (重量%)、V_r 5 は露光 5 秒後の表面電位 (ボルト)

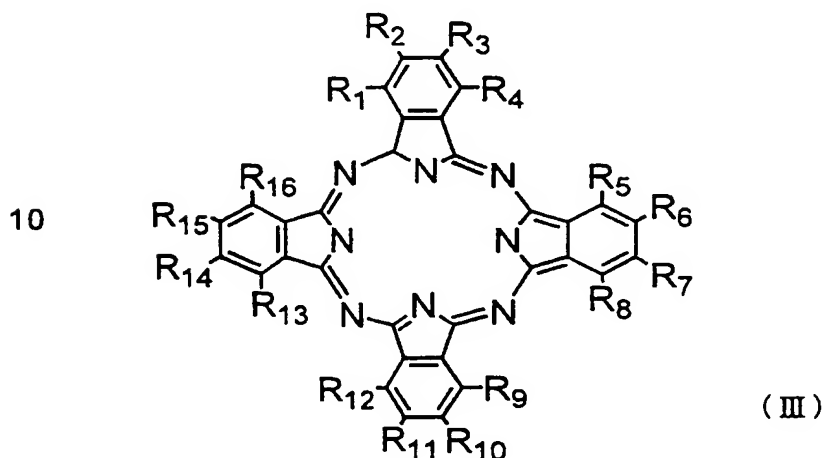
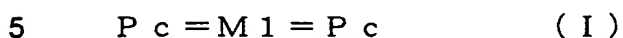
を表す。

産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明による電子写真感光体は、複写機、プリンタや
- 5 ファックス等に用いられ、特に、画像特性に優れた電子写真感光体として用いられるものである。

請求の範囲

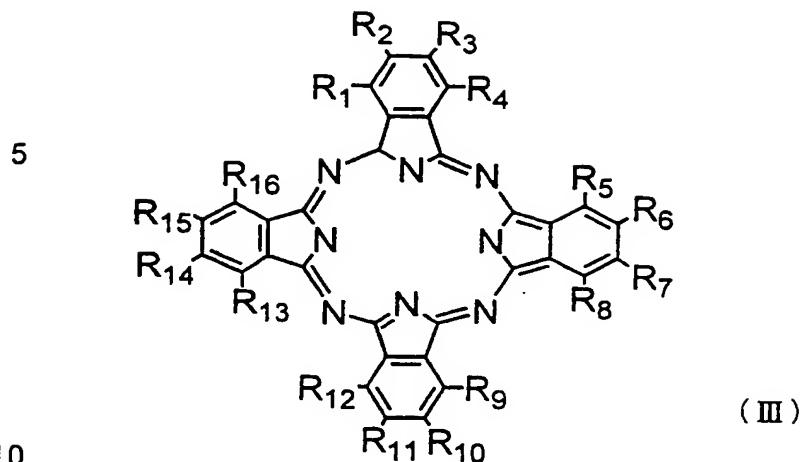
1. 一次粒径が1ミクロン以下の下記一般式（I）で表されるサンドイッチタイプの金属ビスフタロシアニン化合物と下記一般式（II）で表されるフタロシアニン系電荷発生材からなる電荷発生材組成物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



- 15 (式中、Pcは一般式（III）で表されるフタロシアニン残基を表し、R1～R16は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基を表し、M1、M2はフタロシアニン残基の中心に結合する水素原子、金属原子を表し、それぞれ、M1はTi, Zr, Sn, Ge、およびランタニド原子から選ばれる原子を表し、M2は水素原子(H2)、
- 20 Cu、Al、および酸素、ハロゲン原子、水酸基等が結合したTi, V, Zr、Ge, Ga, In原子を表す。)

2. 一般式（I）で表されるサンドイッチタイプの金属ビスフタロシアニン化合物と一般式（II）で表されるフタロシアニン化合物とからなるフタロシアニン系組成物結晶を含有することを特徴とする電荷発生材。

4 5



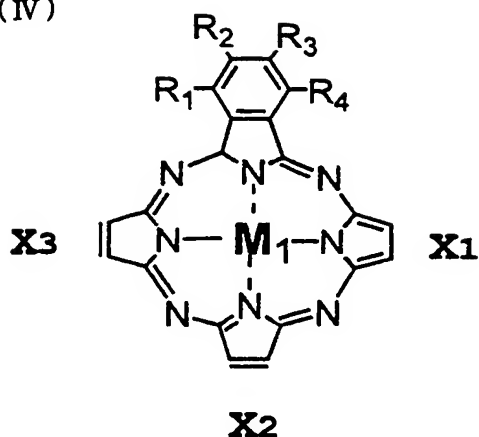
(式中、Pcは一般式(III)で表されるフタロシアニン残基を表し、R1～R16は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基を表し、M1、M2はフタロシアニン残基の中心に結合する水素原子、金属原子を表し、それぞれ、M1はTi, Zr, Sn, Ge、およびランタニド原子から選ばれる原子を表し、M2は水素原子(H2)、Cu、Al、および酸素、ハロゲン原子、水酸基等が結合したTi, V, Zr, Ge, Ga, In原子を表す。)

15

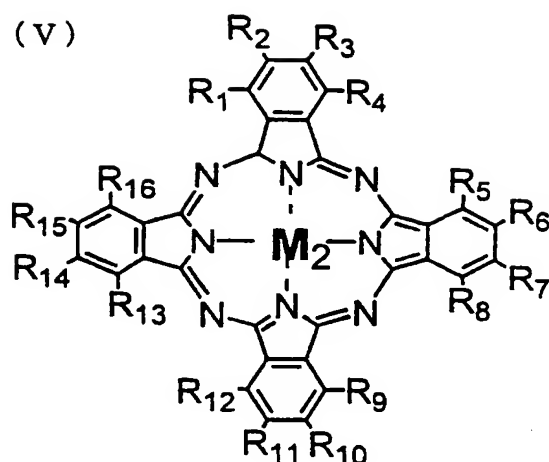
3. 電荷発生材として請求項2の組成物結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体。

20 4. 電荷発生物質として、一般式(IV)で表される非対称フタロシアニン同構体と一般式(V)で表されるフタロシアニン化合物からなる組成物結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体。

(IV)



(V)



(一般式 (IV)、(V) 中、X1、X2、X3 はハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基のいずれかで置換されても良いベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ナフタレン環のいずれかを示す。但し、

- 5 X1、X2、X3 の全てがベンゼン環であることを除く。また、R1～R16 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基を表し、M1、M2 は水素原子 (H2)、Cu、塩素が結合した Al、および酸素、ハロゲン原子、水酸基等が結合した Ti、V、Zr、Ge、Ga、In 原子を表す。)

- 10 5. 請求項 4 における組成物結晶中のフタロシアニン化合物の主成分がチタニルフタロシアニンであり、かつ、組成物結晶の粉末 X 線回折におけるブラッグ角で $2\theta = 27.3 \pm 0.2$ 度に最も強い回折ピークを示すことを特徴とする電子写真感光体。

6. 請求項 4 における組成物結晶中のフタロシアニン化合物の主成分が無金属フタロシアニンであり、かつ、組成物結晶の結晶型が X 型の特徴を有することを特徴とする電子写真感光体。

7. 請求項 4 の電子写真感光体の感光層が電荷発生材、正孔輸送材および電子輸送材を含有する単層型であり、正帯電用に用いることを特徴とする電子写真感光体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G5/06, 371

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G 5/00, C09B67/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 04-184452, A (Konica Corporation), 01 July, 1992 (01.07.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
X	JP, 4-184454, A (Konica Corporation), 01 July, 1992 (01.07.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
X	JP, 5-346672, A (Konica Corporation), 27 December, 1993 (27.12.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
X	EP, 798346, A2 (Xerox Corporation), 01 October, 1997 (01.10.97), Full text; all drawings & JP, 10-31320, A Full text; all drawings & CA, 2200239, A & BR, 9701413, A & MX, 9701997, A1	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 30 March, 2001 (30.03.01)

 Date of mailing of the international search report
 10 April, 2001 (10.04.01)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09208

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP, 2000-284513, A (Fuji Denki Gazo Device K.K.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text; all drawings & DE, 10002834, A1 & GB, 2350690, A	1-3
E,X	EP, 1004634, A2 (Orient Chemical Industries, Ltd.), 31 May, 2000 (31.05.00), Full text; all drawings & JP, 2000-219817, A Full text; all drawings & US, 6094514, A	1-3
E,X	JP, 2000-212462, A (Ricoh Company, Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	4,5,7
X	JP, 60-95441, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 May, 1985 (28.05.85), Full text (Family: none)	4,6,7
Y	EP, 401782, A2 (NEC Corporation), 12 December, 1990 (12.12.90), Full text; all drawings & JP, 3-9962, A Full text; all drawings & US, 5213929, A & DE, 69011959, E	4-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09208

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. The inventions of claims 1 to 3 have the same technical feature in that both a compound (I) and a compound (II) are used as the charge generators.

2. The inventions of claims 4 to 7 have the same technical feature in respect of being electrophotographic photoreceptors containing as the charge generator crystals of a composition consisting of a compound (IV) and a compound (V).

Although the matter common to the items 1 and 2 is use of compounds (II) (whose definition is the same as that of compounds (IV)) as charge generator, these compounds are charge generators well known in the art and thus are not considered as corresponding to "special technical features" as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Between the groups of the items 1 and 2, therefore, there is no common matter considered to be a special technical feature as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Accordingly, this international application includes two inventions.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/09208

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G5/06, 371

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 5/00Int. Cl⁷ C09B67/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 04-184452, A (コニカ株式会社) 1. 7月. 1992 (01. 07. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
X	J P, 4-184454, A (コニカ株式会社) 1. 7月. 1992 (01. 07. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 03. 01

国際調査報告の発送日

10.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅 野 芳 男 印

2H

9709

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-346672, A (コニカ株式会社) 27. 12月. 1993 (27. 12. 93) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
X	EP, 798346, A2 (Xerox Corporation) 1. 10月. 1997 (01. 10. 97) 全文、全図 & J P, 10-31320, A, 全文、全図 & CA, 2200239, A & BR, 9701413, A & MX, 9701997, A1	1
E, X	J P, 2000-284513, A (富士電機画像デバイス株式会社) 13. 10月. 2000 (13. 10. 00) 全文、全図 & DE, 10002834, A1 & GB, 2350690, A	1-3
E, X	EP, 1004634, A2 (Orient Chemical Industries, Ltd.) 31. 5月. 2000 (31. 05. 00) 全文、全図 & J P, 2000-219817, A, 全文、全図 & US, 6094514, A	1-3
E, X	J P, 2000-212462, A (株式会社リコー) 2. 8月. 2000 (02. 08. 00) 全文、全図 (ファミリーなし)	4, 5, 7
X	J P, 60-95441, A (東洋インキ製造株式会社) 28. 5月. 1985 (28. 05. 85) 全文 (ファミリーなし)	4, 6, 7
Y	EP, 401782, A2 (NEC Corporation) 12. 12月. 1990 (12. 12. 90) 全文、全図 & J P, 3-9962, A, 全文、全図 & US, 5213929, A & DE, 69011959, E	4-7

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 請求の範囲1-3に係る発明は、化合物(I)及び化合物(II)を電荷発生材とする点で技術的特徴を同じくする発明である。

2. 請求の範囲4-7に係る発明は、化合物(IV)及び化合物(V)とからなる組成物結晶を電荷発生材として含有する電子写真感光体である点で技術的特徴を同じくする発明である。

上記1と2の間で共通に存在する事項は化合物(II) [その定義は化合物(IV)と同じ] を電荷発生材とする点にあるが、該化合物は当該技術の分野において周知の電荷発生材でありPCT規則13.2に規定する特別な技術的特徴に該当する共通の事項にはあたらない。したがって、上記1及び2の請求の範囲の群の間で、PCT規則13.2に規定する特別な技術的特徴と考える共通の事項は存在しない。ゆえにこの国際出願には二の発明が存在する。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。